

Über das Alkaloid Serpentin  
aus Rauwolfia serpentina Benth.

---

Teildruck der  
INAUGURALDISSERTATION  
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der  
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Basel

von

HANS SCHWARZ  
aus Villigen (Aargau)

Basel  
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.  
1951



Über das Alkaloid Serpentin  
aus Rauwolfia serpentina Benth.

---

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der  
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Basel

von

HANS SCHWARZ

aus Villigen (Aargau)

Basel

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1951

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. E. Schlittler und Dr. H. Erlenmeyer.

Basel, den 29. Mai 1951.



Prof. Dr. A. Ostrowski,  
Dekan.

Herrn *Hans Schwarz* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 29. Mai 1951 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 29. Mai 1951 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

„Über quaternäre  $\beta$ -Carboline“

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im organisch-chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

## Über das Alkaloid Serpentin aus *Rauwolfia serpentina* Benth.

---

Vor einigen Jahren hat *A. Mookerjee*<sup>1)</sup> aus *Rauwolfia canescens* L. (Fam. Apocynaceae) das Rauwolscin isoliert. Es gelang der indischen Forscherin zu zeigen, dass dieses Alkaloid  $C_{21}H_{26}O_3N_2$  ein Isomeres des Yohimbins darstellt. Die am häufigsten untersuchte Rauwolfiaart ist aber nicht *R. canescens* L., sondern *R. serpentina* Benth. Über die Inhaltsstoffe dieser Pflanze liegt viel Material vor<sup>2)</sup>, auch pharmakologisch sind die daraus isolierten Alkaloide intensiv untersucht worden<sup>3)</sup>.

Die ersten chemischen Untersuchungen dieser Alkaloide stammen von *Siddiqui & Siddiqui*<sup>4)</sup>. Aus ihren Arbeiten geht hervor, dass *Rauwolfia serpentina* zwei Gruppen von Alkaloiden enthält: die farblosen Alkaloide von mässig starker Basizität (Ajmalin, Ajmalinin und Ajmalicin) und die intensiv gelb gefärbten Basen mit stark basischem

<sup>1)</sup> *A. Mookerjee*, J. Ind. Chem. Soc. **18**, 33, 485 (1941); **20**, 11 (1943); **23**, 6 (1946).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. *R. N. Chopra*, Indigenous Drugs of India, Calcutta 1933, p. 373. Weitere Literaturangaben siehe <sup>5)</sup>.

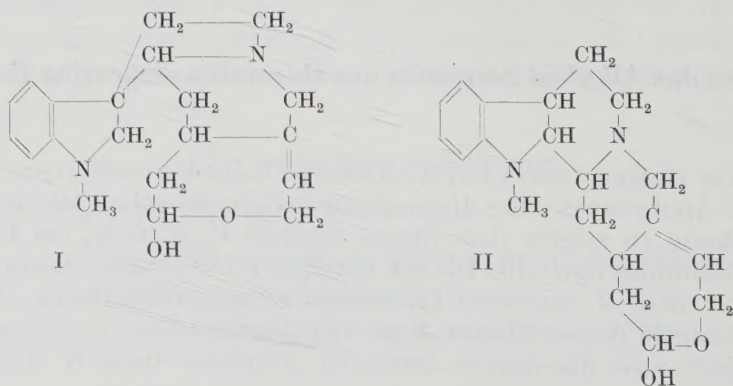
<sup>3)</sup> *K. C. Sen* et al., Indian Med. World **2**, 194; *R. N. Chopra* et al, Ind. J. Med. Res. **21**, 261 (1933); **29**, 763 (1941); **31**, 71, 215 (1943); *J. C. Gupta* et al. **32**, 183 (1944); Ind. Med. Gaz. **78**, 547 (1943); *A. T. Dutt* et al., Ind. J. Pharm. **9**, 54 (1947); J. Amer. Pharm. Ass. **36**, 416 (1947); *Raymond-Hamet*, C. r. Soc. biol. **134**, 94, 369 (1940).

<sup>4)</sup> *S. Siddiqui & R. H. Siddiqui*, J. Ind. Chem. Soc. **8**, 667 (1931); **9**, 539 (1932); **12**, 37 (1935); **16**, 421 (1939).

Charakter (Serpentin und Serpentinin). Aus der gleichen Pflanze haben *van Itallie & Steenhauer*<sup>1)</sup> drei Alkaloide isoliert, wovon zwei der Gruppe der schwachen Basen und eines der Gruppe der starken Basen angehört (Alkaloid A = Rauwolfin und Alkaloid C sind farblos, Alkaloid B ist gelb). Nach allen ihren Eigenschaften müssen Rauwolfin und Ajmalin identisch sein. Das Alkaloid B ist vielleicht mit Serpentinin identisch.

Über die Konstitution des Ajmalins, des Hauptalkaloids von *R. serpentina*, sowie über die Konstitution der übrigen Alkaloide ist den Arbeiten von *Siddiqui et al.* gar nichts zu entnehmen, denn sie gehen nicht über den analytischen Rahmen hinaus. Aus rein biogenetischen Gründen war aber anzunehmen, dass auch die Alkaloide von *Rauwolfia serpentina*, gleich wie diejenigen aus *R. canescens*, Indolbasen sein mussten.

Die erste eingehende Untersuchung des Ajmalins stammt von *Mukherji, Robinson & Schlittler*<sup>2)</sup>, ihre Ergebnisse haben es gestattet, für Ajmalin die beiden folgenden Konstitutionen als Arbeitshypothese aufzustellen, wobei der Formel I der Vorzug gegeben wird:



Bei der Isolierung des Ajmalins fielen stets grössere Mengen starker Basenfraktion an. Wir haben deshalb gleichzeitig mit der Erforschung des Ajmalins auch die Bearbeitung der starken Basen, vor allem des Serpentin, in die Hand genommen.

#### a) Isolierung des Serpentin.

Schon bei unseren ersten Extraktionsversuchen haben wir feststellen können, dass *Siddiqui's* Vorschrift für die Darstellung grösserer Mengen Serpentin wenig geeignet war. Wir haben deshalb ein zweistufiges Extraktionsverfahren ausgearbeitet, bei welchem in der ersten Stufe die mit Ammoniak befeuchteten, vermahlenden Rauwolfia-

<sup>1)</sup> *L. van Itallie & A. J. Steenhauer*, Arch. Pharm. **270**, 313 (1932).

<sup>2)</sup> *D. Mukherji, R. Robinson & E. Schlittler*, Exper. **5**, 215 (1949).

wurzeln mit Äthylenchlorid ausgezogen wurden. Dieser Extrakt enthielt die schwachen Basen, vor allem Ajmalin. Das Wurzelpulver wurde nun wieder getrocknet und anschliessend mit Methanol + 1% Eisessig percoliert. Dieser Extrakt enthielt die starken Basen, vor allem das Serpentin, daneben noch etwas Ajmalin, das von Äthylenchlorid nicht aufgenommen worden war. Die weitere Aufarbeitung des Extrakts ist aus dem Aufarbeitungsschema ersichtlich. Trotzdem das Verfahren kompliziert erscheint, hat es sich bei wiederholten Aufarbeitungen sehr gut bewährt. Um zu vermeiden, dass die in beträchtlicher Menge vorhandenen Harze all zu grosse Alkaloidmengen adsorbierten, haben wir meist in starker Verdünnung gearbeitet. Ein Ausschütteln der Gesamtalkaloide mit Amylalkohol aus alkalischer Lösung hat sich gut bewährt, da der Amylalkohol verhältnismässig wenig Harze aufnahm. Allerdings konnten die Basen dem Amylalkohol mit verdünnter Essigsäure nicht entzogen werden; dies gelang erst nach starkem Konzentrieren des Amylalkohols im Vakuum. Die noch vorhandenen schwachen Basen wurden durch Ausschütteln aus ammoniakalischer Lösung mit Äther + 10% Methanol entfernt. Die starken Basen wurden vom gleichen Lösungsmittelgemisch erst bei stark alkalischer Reaktion aufgenommen. Zum Schluss wurde die starke Basenfraktion in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Ammonnitrat versetzt; dabei fiel das Serpentin als schwerlösliches Nitrat aus. Dieses wurde durch Umkristallisieren aus sehr verdünnter Ammonnitratlösung gereinigt. Aus dem Nitrat wurde die freie Serpentinbase am besten durch Zugabe konzentrierter Natronlauge zur wässrigen Nitratlösung gefällt, diese mit Wasser gewaschen, im Exsikkator getrocknet und anschliessend aus Äthanol umkristallisiert. Obgleich wir auf diesem Weg beträchtliche Mengen Serpentin hergestellt haben, gelang es uns nicht, das von *Siddiqui* (loc. cit.) beschriebene Serpentinin aufzufinden. Alle Nebenfraktionen (siehe Extraktionsschema) lieferten nur ölige Salze und amorphe Basen.

#### b) Charakterisierung der Serpentinbase und der Serpentin-salze.

Serpentin kristallisiert aus absolutem Äthanol oder aus verdünntem Ammoniak in intensiv gelben Stäbchen oder Plättchen. In Methanol löst es sich sehr leicht, so dass es aus diesem Lösungsmittel nicht umkristallisiert werden kann. Im übrigen können wir die Angaben von *Siddiqui* über die Löslichkeit des Serpentin in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln bestätigen.

Aus Alkohol umkristallisiertes, lufttrockenes Serpentin schmilzt bei 157–158°. Durch Trocknen im Hochvakuum bei 120° steigt der Smp. auf ca. 175°, die Base enthält aber auch dann noch Kristalllösungsmittel. Durch Trocknen bei 150° verlieren die Serpentin-kristalle 11–12% an Gewicht und werden rot, was mit den Angaben

*Siddiqui's* übereinstimmt. Immerhin scheint sich das Serpentin bei derartigen Temperaturen zu zersetzen, da es durch Anreiben mit Äthanol nicht mehr quantitativ regeneriert werden kann.

Die Bestimmung der Bruttoformel des Serpentin hat uns grosse Schwierigkeiten gemacht. Anfangs schienen unsere Verbrennungen auf die Formel  $C_{20}H_{20}O_3N_2 + CH_3CH_2OH$  zu stimmen. *Siddiqui* gibt die Formel der lufttrockenen Substanz mit  $C_{20}H_{20}O_3N_2 + 1,5$  oder  $3,5 H_2O$  an. Getrocknete Präparate waren äusserst hygroskopisch, was das Analysieren sehr erschwerte. Aus verdünntem Ammoniak umkristallisiertes oder längere Zeit an der Luft liegen gelassenes Serpentin gab Analysenwerte, die auf die Formel  $C_{21}H_{22}O_3N_2 + 0,5 H_2O$  stimmten. Trotzdem wir mehr als 20 Analysen der freien Base durchgeführt hatten, konnten wir nicht entscheiden, ob dem Serpentin eine Formel mit 20 oder 21 Kohlenstoffatomen zukommt. Ähnliche Schwierigkeiten zeigten sich übrigens auch bei dem wahrscheinlich ähnlich gebauten Alstonin<sup>1)</sup>, einem Alkaloid mit der Bruttoformel  $C_{21}H_{20}O_3N_2$ ; das freie Alstonin ist überhaupt nicht beständig. An Salzen des Serpentin haben wir das Hydrochlorid, Perchlorat, Sulfat, Pikrat und das Jodmethylat dargestellt und analysiert. Die Salze mit Mineralsäuren kristallisieren mit 2 Mol Kristallwasser, die das Sulfat und das Perchlorat bei Zimmertemperatur abgeben. Chlorid und Nitrat verlieren 1 Mol Wasser bei 100° und das zweite Mol erst beim Zersetzungspunkt. Alle getrockneten Salze sind hygroskopisch; mit Ausnahme des Pikrats sind alle nur schwach gelb gefärbt und unterscheiden sich dadurch ganz wesentlich von der freien Serpentinbase, deren Farbe ein intensives Gelb ist. In verdünnter Lösung zeigen die Salze eine stark blaue Fluoreszenz. Die Verbrennungswerte aller Salze haben eindeutig ergeben, dass dem Serpentin nicht *Siddiqui's* Formel  $C_{20}H_{20}O_3N_2$ , sondern die um  $CH_2$  vergrösserte Formel  $C_{21}H_{22}O_3N_2$  zugeteilt werden muss.

### c) Die funktionellen Gruppen des Serpentin.

Nach *Siddiqui* (loc. cit.) soll Serpentin eine Hydroxyl- und eine Methoxylgruppe besitzen. Die Hydroxylgruppe haben wir nicht nachweisen können; so haben wir z. B. vergebens versucht, eine Acetylverbindung darzustellen. Auch das IR.-Spektrum sprach eindeutig gegen eine Hydroxylgruppe. Eine Methoxylgruppe ist nach *Zeisel* sehr leicht nachweisbar. Sie liegt in Form einer Carbomethoxygruppe vor, die gegen hydrolytische Einflüsse allerdings ziemlich resistent ist. Beim Kochen mit 20-proz. alkoholischer Kalilauge erhält man jedoch das intensiv gelb gefärbte Kalisalz der Serpentinssäure. Daraus kann die freie, nur noch schwach gelb gefärbte Serpentinssäure gewonnen

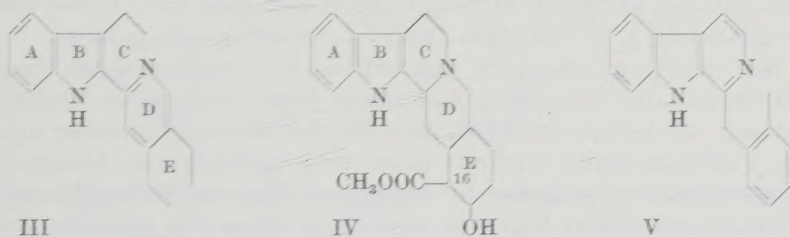
<sup>1)</sup> *T. M. Sharp*, Soc. 1934, 287, 1227; 1938, 1353; *R. C. Elderfield et al.*, J. Org. Chem. 7, 556, 573 (1942).

werden, ihr Schmelzpunkt liegt über  $350^{\circ}$ . Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich, was auf eine Betainstruktur schliessen lässt. Bei der Wiederveresterung mit absolutem Methanol und Salzsäure erhält man ein Esteralkaloid vom Smp.  $156\text{--}158^{\circ}$ , das mit Serpentin keine Schmelzpunktsdepression gibt. Das dritte Sauerstoffatom des Serpentins liegt wahrscheinlich als Ätherbrücke vor, da weder eine Hydroxylgruppe noch eine Carbonylgruppe nachgewiesen werden konnte.

Serpentin enthält eine  $\text{C--CH}_3$ -Gruppe nach *Kuhn-Roth* und ein aktives Wasserstoffatom nach *Zerewitinoff*. Beide Stickstoffatome, von denen nur das eine basische Eigenschaften besitzt, sind tertiär oder quaternär, da im IR.-Spektrum keine  $\text{N--H}$ -Absorptionsbande zu sehen ist.

#### d) Die Konstitution des Serpentins.

$\alpha$ ) Selendehydrierung: Bei der Selendehydrierung des Serpentins wurde eine Base  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2$  erhalten, die sich durch UV.-Spektrum, durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der Base und des Pikrats als identisch mit Alstyrin erwies. Für dieses Dehydrierungsprodukt, das sowohl aus Alstonin<sup>1)</sup> wie auch aus Corynanthein<sup>2)</sup> erhalten werden kann, haben kürzlich *Karrer & Enslin*<sup>3)</sup> die Strukturformel III aufgestellt und bewiesen.



Mit dem Alstyrin waren 19 von den 21 Kohlenstoffatomen des Serpentins erfasst, und überdies wussten wir, dass die beiden abgespaltenen Kohlenstoffatome der Carbomethoxygruppe angehören mussten. Über die Stellung dieser Carbomethoxygruppe in der Serpentinmolekel können wir heute allerdings noch keine genauen Angaben machen. Vielleicht steht sie in der typischen Yohimbinstellung (IV, C-Atom 16), es wäre aber auch möglich, dass sie an irgendein anderes Kohlenstoffatom der Ringe D oder E gebunden wäre.

In Analogie mit den Formeln I und II für Ajmalin nehmen wir das dritte, noch fehlende Sauerstoffatom als Äthersauerstoff im Ring E an. Eine derartige Stellung würde recht gut die Bildung des Alstyrins

<sup>1)</sup> T. M. Sharp, Soc. 1938, 1353.

<sup>2)</sup> M. Janot & R. Goutarel, Ann. pharm. franç. 7, 648 (1949).

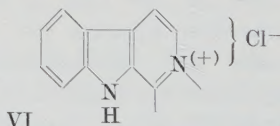
<sup>3)</sup> P. Karrer & P. Enslin, Helv. 32, 1390 (1949); 33, 100 (1950).

(III) bei der Selendehydrierung erklären, denn wäre Ring E carbocyclisch und aromatisierbar, so müsste bei der Selendehydrierung des Serpentin als Hauptprodukt Yobyrin (V) entstehen.

$\beta$ ) Hydrierungen: Die intensiv gelbe Farbe des Serpentin brachte uns zur Auffassung, dass es sich um ein stark ungesättigtes Alkaloid handeln müsse. Im Gegensatz zum Alstonin (*loc. cit.*), mit dem Serpentin sonst viele Ähnlichkeiten hat, nimmt es in Methanol mit Pt keinen Wasserstoff auf. In Eisessig wird Wasserstoff absorbiert, jedoch sehr langsam und unregelmässig. Das Maximum der Aufnahme beträgt  $2 \text{ H}_2$ . Man erhält eine luftempfindliche, instabile Base, die aber ein gutkristallisiertes Hydrochlorid und Nitrat liefert. Beide Salze zeigten die richtigen Verbrennungswerte für einen Mehrgehalt von  $2 \text{ H}_2$  gegenüber Serpentin. Es gelang auch, aus dem Nitrat die kristallisierte Tetrahydrobase zu erhalten, die aber unbeständig ist und sich bald wieder gelb färbt.

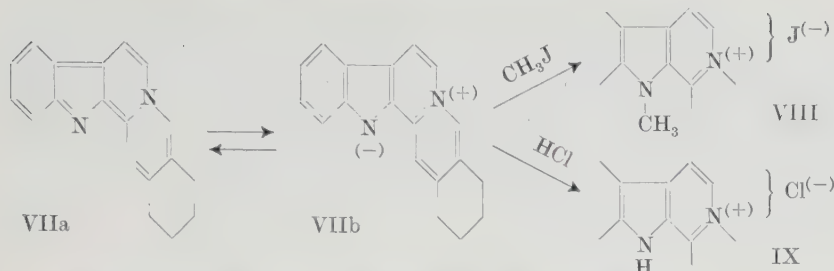
Der Verlauf der Hydrierung deutet darauf hin, dass das Serpentin weder eine isolierte Doppelbindung noch eine hydrierbare Carbonylgruppe enthält. Bei einem Alstyringrundskelett (III, Ring E mit eingeschobenem Äthersauerstoff) muss das Serpentin 6 Doppelbindungen enthalten. Da die gelbe Farbe nicht von einem chinoiden System herrühren kann, müssen alle Doppelbindungen konjugiert sein. Die starke Fluoreszenz der Serpentin Salze in wässriger Lösung deutet auf das Vorliegen eines  $\beta$ -Carbolinderivats hin. Unter den  $\beta$ -Carbolinen sind z. B. die Py-N-Alkyl- $\beta$ -carboline gelb gefärbt.

Wir haben nun versucht, anhand von UV.-Spektren das chromophore System des Serpentin und seiner Salze festzulegen. Dabei war auffallend, wie bereits erwähnt, dass die Salzbildung mit einer wesentlichen Farbaufhellung und mit einer Verschiebung des Absorptionsmaximums parallel ging. Die Spektren von Serpentinhydrochlorid und Yobyrinchlormethylat sind sehr ähnlich, es muss also in beiden Salzen das folgende chromophore System (VI) vorliegen:



Andererseits wissen wir aber aus dem IR.-Spektrum, dass die Serpentinbase keine N-H-Gruppe enthalten kann. Es muss also die Hydrochloridbildung unter Umlagerung des Doppelbindungssystems, unter Addition von Wasserstoff an den Indolstickstoff und gleichzeitiger Bildung einer quaternären Base vor sich gehen. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Alkaloid Sempervirin<sup>1)</sup>; es ist dies eine Anhydroniumbase, bei welcher Jodmethylat- und Salzbildung nach folgendem Schema eintreten:

<sup>1)</sup> R. B. Woodward & B. Witkop, *Am. Soc.* **71**, 379 (1949).



Ganz ähnlich sind die Verhältnisse beim Tetradehydro-yohimbin. Auch hier ist die Salzbildung mit den oben geschilderten Umlagerungen des Doppelbindungssystems verbunden, und in einer kürzlich erschienenen Publikation hat der eine von uns<sup>1)</sup> für Tetradehydro-yohimbin einen dem Sempervirin analogen Bau der Ringe A, B und C gefordert.

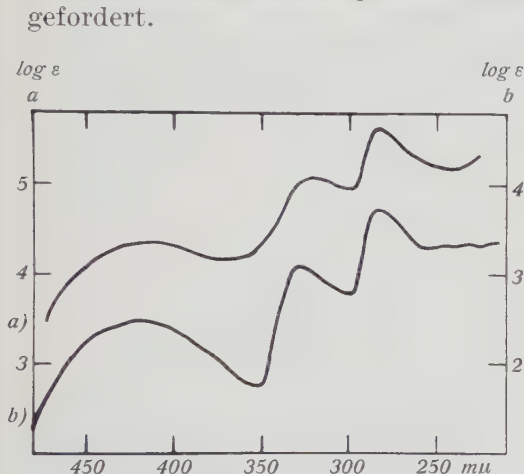


Fig. 1.

a) Tetradehydro-yohimbin<sup>2)</sup>.

b) Serpentin.

Beide Spektren wurden in 0,01-n. alkoholischer KOH aufgenommen.

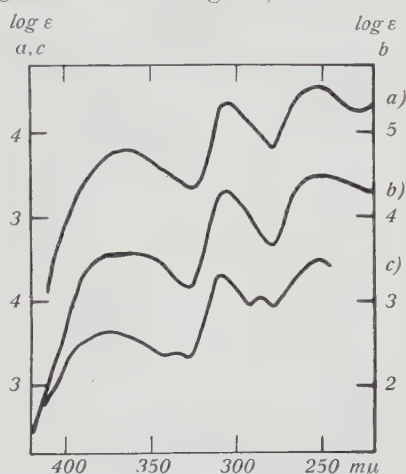


Fig. 2.

a) Tetradehydro-yohimbinnitrat.

b) Serpentininitrat.

c) Alstoninhydrochlorid<sup>3)4)</sup>.

Alle drei Spektren wurden in Alkohol aufgenommen.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer, Modell DU, aufgenommen.

Wir haben nun gefunden, dass Tetradehydro-yohimbin und Serpentin einerseits (Fig. 1) und Tetradehydro-yohimbinnitrat und Serpentininitrat andererseits (Fig. 2) beinahe identische Spektren zeigen;

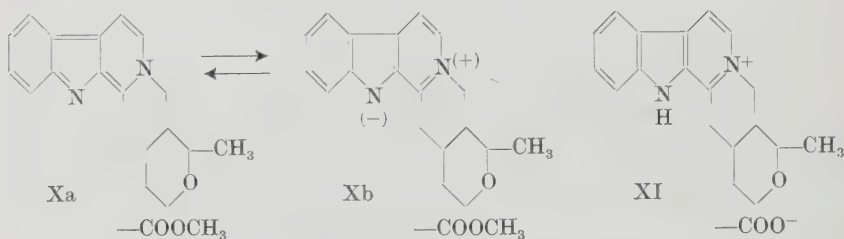
<sup>1)</sup> H. Schwarz, Exper. **6**, 330 (1950); über das Spektrum des Serpentin vgl. auch noch die Bemerkung von Raymond-Hamet, C. r. **229**, 1165 (1949).

<sup>2)</sup> Diese Base scheint nicht ganz rein zu sein. Der Schmelzpunkt lag  $4^{\circ}$  tiefer, als ihn Hahn et al. (B. **67**, 686 (1934)) angeben.

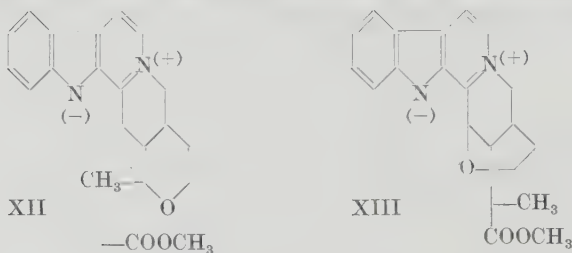
<sup>3)</sup> Spektrum nach Leonard & Elderfield, J. Org. Chem. **7**, 556 (1942).

<sup>4)</sup> Das Alstonin, dessen Ähnlichkeit mit dem Serpentin oben oft erwähnt wird, scheint in den Ringen A, B und C (chromophores System) die gleiche Konstitution wie das Serpentin zu haben.

wir sind deshalb der Ansicht, dass auch dem Serpentin die gleiche Konstruktion der Ringe A, B und C zukommt, wie dem Tetradehydro-yohimbin. Was schliesslich die Ringe D und E des Serpentin betrifft, so bleibt deren Bau vorderhand noch hypothetisch. Für das Serpentin und die Serpentinaure schlagen wir deshalb die Konstitutionsformeln  $Xa \leftrightarrow Xb$  und XI vor, die dem chemischen Verhalten dieser Körper am besten gerecht werden.



Natürlich wären auch folgende weitere Möglichkeiten denkbar (XII, XIII in Anlehnung an die neuesten Corynantheinarbeiten).



### Experimenteller Teil.

#### Extraktion der Rauwolfiawurzeln mit Äthylenchlorid.

Das mit verdünntem Ammoniak befeuchtete Rindenpulver wird mit Äthylenchlorid ausgerührt. Man extrahiert derart die schwachen, farblosen Basen (Ajmalin etc.). 1 kg Wurzelrinde liefert bei diesem Verfahren 1–2 g kristallisiertes Ajmalin. Die Anteile an starken, gelben Basen sind gering. Über die Einzelheiten der Ajmalinengewinnung wird an anderer Stelle berichtet werden.

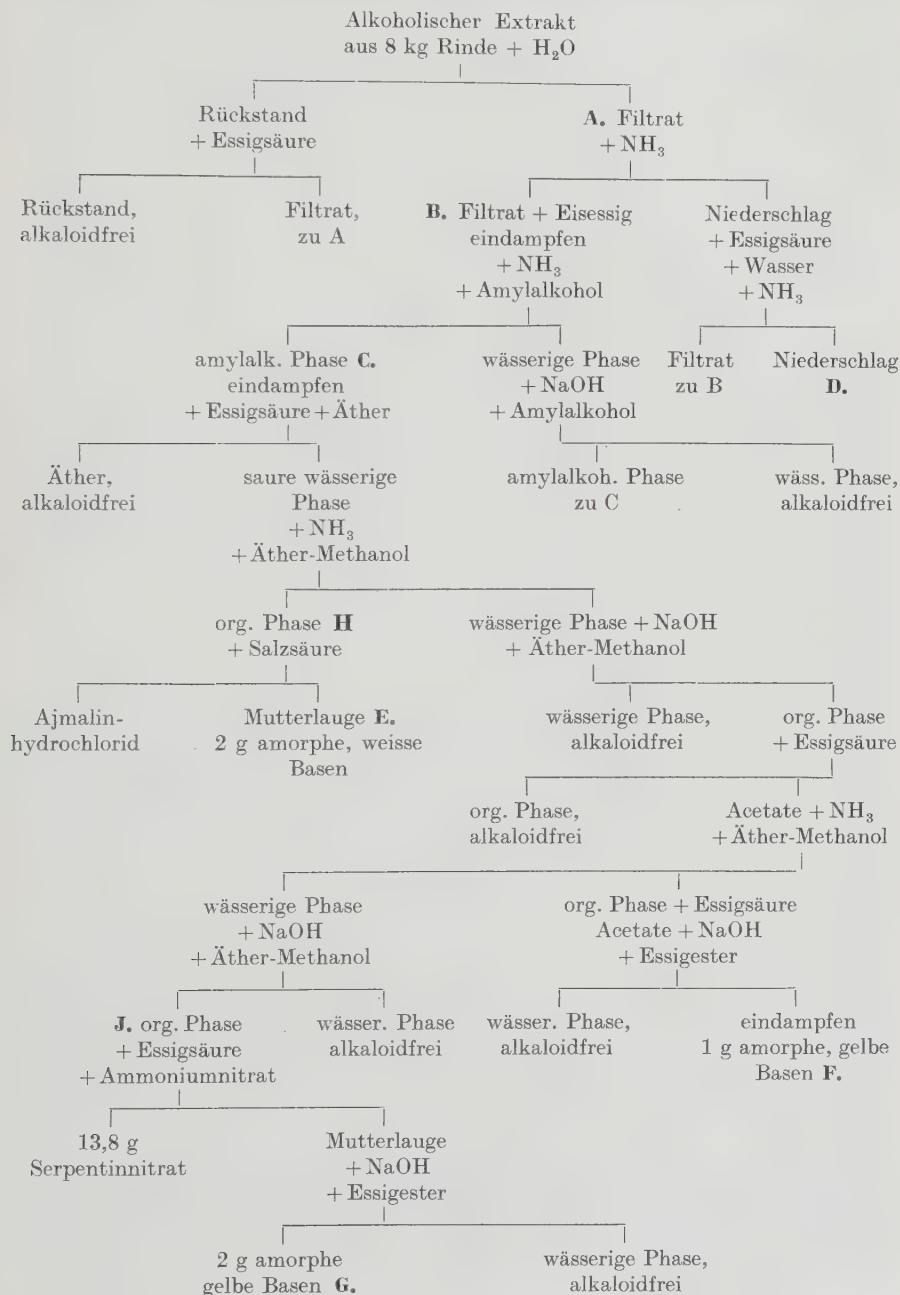
#### Extraktion der Rauwolfiawurzeln mit Methanol.

56 kg mit Äthylenchlorid vorextrahiertes Material wird in 7 Perkolatoren mit total 400 l Methanol (+1% Eisessig) perkoliert und der Extrakt im Vakuum auf ca. 30 l eingedampft. Es wird dann das gleiche Volumen Wasser zugesetzt, am folgenden Tag von viel Harz abfiltriert und im Vakuum auf ca. 14 l eingedampft. Während eines einmonatigen Aufbewahrens des Extrakts im Eisschrank schied sich von neuem Harz ab, von dem nochmals abgessogen wurde. Die derart erhaltene Lösung wird als „erste Stammlösung“ bezeichnet. Das zuletzt ausgefallene Harz ist sehr alkaloidreich, es wird deshalb in 5-proz. Essigsäure aufgenommen und das Unlösliche abfiltriert. Das Filtrat stellt die „zweite Stammlösung“ oder die „Harzfraction“ dar. Diese wird genau gleich aufgearbeitet wie nachstehend für die „erste Stammlösung“ beschrieben. Man erhält daraus aber nur geringe Mengen an gelben Alkaloiden vom Serpentinyp, weshalb über dieses Verfahren nicht speziell berichtet wird.

a) Fraktionierung der „ersten Stammlösung“: Dieser Extrakt stellt eine viskose, braune, grün fluoreszierende Flüssigkeit dar; sie wird in Portionen von je 2 l aufgearbeitet. Alle Angaben beziehen sich auf eine solche Ausführung mit 2 l (entspricht 8 kg Wurzelrinde).

## Extraktionsschema.

Im experimentellen Teil ist nur der Weg beschrieben, der zur Reindarstellung des Serpentin's führt. Um das Verständnis für evtl. spätere Arbeiten zu erleichtern, werden im Schema alle von uns ausgeführten Fraktionierungen erwähnt.



Beim Zusatz von 6 l Wasser fällt ein brauner harziger Niederschlag aus, von dem nach 24 stünd. Stehen im Eisschrank abfiltriert wird. Den Niederschlag zieht man erschöpfend mit 3-proz. Essigsäure aus und vereinigt die filtrierte Essigsäurelösung mit dem ersten Filtrat. Diese essigsäure Lösung (A, vgl. Extraktionsschema) wird nun mit 500 cm<sup>3</sup> 35-proz. Ammoniak versetzt. Es fällt ein voluminöser, brauner, stark alkaloidhaltiger Niederschlag aus, von dem abfiltriert wird (Filtrat = Lösung B). Der Niederschlag wird mit verdünntem Ammoniak gut gewaschen, in Eisessig gelöst und mit 500 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird wieder gut gewaschen und getrocknet (D), das Filtrat wird zur Lösung B gegeben. Die Lösung B wird mit Essigsäure neutralisiert und dann im Vakuum bei 50° Badtemperatur auf 2 l eingedampft. Dieses Konzentrat wird anschliessend mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht und mit Amylalkohol erschöpfend ausgeschüttelt; passenderweise gibt man gegen Ende der Ausschüttelungen noch etwas konz. Natronlauge zu. Alle amylalkoholischen Auszüge werden vereinigt (Lösung C) und im Vakuum auf 100 cm<sup>3</sup> eingedampft. Dem Konzentrat wird 250 cm<sup>3</sup> Äther zugegeben und das Ganze dann mit 250 cm<sup>3</sup>, und nachfolgend mit kleineren Portionen, 10-proz. Essigsäure erschöpfend ausgeschüttelt. Die vereinigten essigsäuren Auszüge werden mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, dabei fallen wieder grosse Harzmengen aus, die sich beim Ausschütteln mit Äther-Methanol (9:1) zusammenballen, so dass man abgiessen kann. Die Harze werden durch mehrmaliges Lösen in Essigsäure, Ausfällen mit Ammoniak unter Äther-Methanol und nachfolgendem Ausschütteln alkaloidfrei gemacht. Alle wässrig-ammoniakalischen Phasen werden vereinigt und werden so lange mit Äther-Methanol (9:1) ausgeschüttelt, als dieses Gemisch noch Alkaloide aufnimmt. Dieser Äther-Methanolextrakt H liefert beim Ausschütteln mit 2-n. Salzsäure krist. Ajmalinhydrochlorid. Die wässrig-ammoniakalische Phase enthält nun noch die stärker basischen Alkaloide, die man durch Zusatz von konz. Natronlauge ausfällt und mit Äther-Methanol (9:1) ausschüttelt. Die Alkaloide werden diesem Lösungsmittel durch 10-proz. Essigsäure wieder entzogen. Letzte Reste von ajmalinartigen Alkaloiden werden durch Ammoniakzusatz und durch Ausschütteln mit Äther-Methanol entfernt. Dann wird wie oben mit konz. Natronlauge stark alkalisiert, mit Äther-Methanol erschöpfend ausgezogen und das organische Lösungsmittelgemisch wieder mit 10-proz. Essigsäure erschöpfend ausgeschüttelt (Extrakt J).

b) Ausfällen des Serpentin als Nitrat und Darstellung der Serpentinbase: Die essigsäure Lösung J wird bis zur schwachen Trübung mit konz. Ammonnitratlösung versetzt. Nach 10minütigem Stehen beginnt sich das Serpentinnitrat kristallinisch auszuschcheiden. Man lässt über Nacht im Eisschrank stehen und filtriert dann ab. Die Mutterlauge gibt mit weiteren Mengen Ammonnitrat keinen krist. Niederschlag mehr. Das krist. Serpentinnitrat wird in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, nach dem Filtrieren gibt man zur noch heissen Lösung einige Tropfen konz. Ammonnitratlösung, wonach sich beim Abkühlen Serpentinnitrat in prachtvollen Kristallen ausscheidet. Man erhält derart 11,3 g Nitrat vom Smp. 166—168° (rein 170—172°).

Dieses Nitrat wird in 500 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst und sorgfältig abgekühlt, um jedes Auskristallisieren zu vermeiden. Aus dieser Lösung wird das Serpentin unter Eiszugabe mit konz. Natronlauge als voluminöser, gelber Niederschlag ausgefällt. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und gut abgepresst. Nach dem Trocknen verbleiben 9,4 g rohe, intensiv gelbe Serpentinbase. Diese nimmt man in wenig 99-proz. Äthanol auf, wobei das Alkaloid sofort kristallinisch erstarrt. Nach 2maligem Umkristallisieren aus 99-proz. Äthanol und Aufarbeiten der Mutterlauge erhält man 8,8 g (= 1,1<sub>00</sub>%) reines Serpentin vom Smp. 157°.

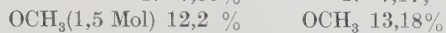
#### Serpentinanalysen:

a) Serpentin, aus Äthanol umkristallisiert: Das zur Analyse verwendete Serpentin wurde 4mal aus 99-proz. Äthanol umkristallisiert. Die lufttrockene Base schmolz bei 157—158° unter Braunfärbung und Aufschäumen. Das Alkaloid erwies sich als ausserordentlich schwer analysierbar, die Analysen wurden in drei verschiedenen Mikrolaboratorien durchgeführt.

α) lufttrocken analysiert:



|               |                                           |
|---------------|-------------------------------------------|
| Ber. C 69,09% | Gef. C 68,85; 68,92; 68,66; 69,28; 69,93% |
| H 6,85%       | H 6,58; 6,72; 6,49; 6,47; 6,68%           |
| N 7,33%       | N 7,17; 7,14; 7,28%                       |



β) nach 1 1/2 monatigem Liegen in Kontakt mit Luft wurden folgende Analysenwerte erhalten:

|                                                                       |                     |              |         |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------|---------|
| $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | Ber. C 68,46        | H 6,67       | N 7,60% |
|                                                                       | Gef. „ 68,66; 68,26 | „ 6,49; 6,40 | „ 7,26% |

γ) Serpentin, bei 100° und 0,005 mm Hg 2—4 Stunden getrocknet (Smp. der orangeroten Kristalle 168—170°) und im Schweinchen zur Analyse eingewogen.



Die Werte dieser Analysenserien schwankten innerhalb ziemlich weiter Grenzen:

|                                                  |                    |             |         |
|--------------------------------------------------|--------------------|-------------|---------|
| $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$ | Ber. C 71,98       | H 6,33      | N 8,00% |
| $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ | „ 69,09            | „ 6,85      | „ 7,33% |
|                                                  | Gef. „ 70,11—72,26 | „ 6,04—6,67 | „ 7,73% |

Anschließend wurde Serpentin im Wasserstoffstrom während 10 Stunden bei 150° quantitativ getrocknet (Gewichtsverlust 11,18, 12,08%; ber. 12,05%), die Serpentin-kristalle färben sich dabei rotbraun und können mit Äthanol nicht mehr quantitativ in die gelbe Form verwandelt werden, ihr Smp. liegt nun bei 175—177° (*Siddiqui*, Smp. 184°). Dieses getrocknete Serpentin ist äusserst hygroskopisch. Die Verbrennungswerte, die wir hier erhielten, stimmten auf die alte Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$  von *Siddiqui*, möglicherweise ist die Substanz aber durch die allzu hohe Trocknungstemperatur z. T. bereits zersetzt worden.

|                                                  |                     |              |               |
|--------------------------------------------------|---------------------|--------------|---------------|
| $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$ | Ber. C 71,98        | H 6,33       | N 8,00%       |
|                                                  | Gef. „ 71,76; 71,53 | „ 5,70; 5,61 | „ 8,28; 8,23% |

b) Serpentin aus Wasser umkristallisiert: Alkoholhaltiges Serpentin wird in wenig 10-proz. Essigsäure gelöst und in der Hitze mit einigen Tropfen konz. Ammoniak versetzt. Die Farbe der Lösung wird sofort stark gelb, beim Abkühlen kristallisiert das Serpentinhydrat in gelben Nadelbüscheln fast quantitativ aus. Lufttrocken schmilzt dieses Serpentin bei 70—80°, wird wieder fest und schmilzt ein zweites Mal bei 178—180°. Zur Analyse wurde es 14 Stunden bei 0,02 mm Hg und Zimmertemperatur getrocknet.



#### Salze des Serpentin.

Wir haben folgende Salze des Serpentin dargestellt: Nitrat, Hydrochlorid ( $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 178^\circ$ , 1% in Wasser), Perchlorat ( $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 185^\circ$ , 0,5% in Aceton), Sulfat, Pikrat und Jodmethylat. Die Salze werden am besten aus der essigsäuren Lösung des Serpentin durch Zugabe der wässrigen Lösung des entsprechenden Anions ausgefällt. Das Nitrat, Hydrochlorid und Sulfat werden aus Wasser, unter Zugabe einiger Tropfen der entsprechenden Mineralsäure, umkristallisiert. Charakteristisch für die Alkaloide vom Serpentinotyp ist die geringe Löslichkeit des Nitrats<sup>1)</sup>. Den besten Schmelzpunkt besitzt das Pikrat, am schönsten kristallisiert das Perchlorat. Das Jodmethylat wurde mit Jodmethyl bei 90° in der Bombe dargestellt. Nitrat, Hydrochlorid und Perchlorat kristallisieren mit 2 Mol Kristallwasser. Beim Trocknen im H.V. bei 100° verlieren Nitrat und Hydrochlorid je ein Mol Kristallwasser, das Perchlorat und das Sulfat beide. Die Analysen wurden mit den getrockneten Salzen durchgeführt. Die folgende Tabelle orientiert über die Zusammensetzung dieser Salze:

<sup>1)</sup> Vgl. *M. Janot & A. Berton*, C. r. **216**, 564 (1943).

| Salze                                                          | Smp.     | C                        | H            | N              | Cl           | OCH <sub>3</sub> | NCH <sub>3</sub> | J              |
|----------------------------------------------------------------|----------|--------------------------|--------------|----------------|--------------|------------------|------------------|----------------|
| B, HNO <sub>3</sub>                                            | 170—172° | Ber. 58,46<br>Gef. 58,43 | 5,84<br>5,45 | 9,74<br>9,60   |              |                  |                  |                |
| B, HCl + H <sub>2</sub> O                                      | 246—248° | Ber. 62,29<br>Gef. 62,29 | 6,22<br>6,38 | 6,92<br>6,80   | 8,76<br>8,61 |                  |                  |                |
| B, HClO <sub>4</sub>                                           | 255—256° | Ber. 55,94<br>Gef. 55,89 | 5,14<br>5,14 | 6,20<br>6,40   | 7,85<br>7,28 | 6,90<br>7,54     |                  |                |
| B, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                              | 214°     | Ber. 56,24<br>Gef. 56,15 | 5,40<br>5,37 | 6,24<br>6,17   |              |                  |                  |                |
| B, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> | 261—262° | Ber. 55,96<br>Gef. 55,88 | 4,35<br>4,34 | 12,09<br>12,16 |              |                  |                  |                |
| B, CH <sub>3</sub> J                                           | 246°     | Ber. 53,66<br>Gef. 53,71 | 5,12<br>4,90 | 5,69<br>5,73   |              | 6,29<br>6,31     | 3,05<br>2,93     | 25,79<br>25,88 |

### Hydrolyse des Serpentina: Serpentinaure.

1,0 g Serpentin wurde mit 30 cm<sup>3</sup> 20-proz. alkoholischer Kalilauge am Rückfluss erhitzt. Die Base löste sich nach kurzer Zeit, die Lösung wurde dann noch während 5 Minuten weiter gekocht. Beim Abkühlen kristallisierte das intensiv gelb gefärbte Kalisalz der Serpentinaure aus. Nach 24stündigem Stehen im Eisschrank wurde abgesaugt und das Salz auf Ton getrocknet. Ausbeute 500 mg. Das Kalisalz wurde in 10 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, essigsauer gemacht und filtriert. Das Filtrat wurde zum Kochen gebracht und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Beim Abkühlen kristallisierte die Serpentinaure in Blättchen, Ausbeute 230 mg. Aus der Mutterlauge konnte keine weitere Kristallfraktion mehr gewonnen werden. Die Serpentinaure kristallisiert aus verdünntem Äthanol in schwach gelben Blättchen; sie ist in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Methanol schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 350°. Zur Analyse wurde 3mal aus verdünntem Äthanol umkristallisiert und 8 Stunden bei 120° und 0,02 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + 1,5 H<sub>2</sub>O    Ber. C 66,10    H 6,38    N 7,71    OCH<sub>3</sub> 0,0%  
                                          Gef. „ 66,16    „ 6,76    „ 7,34    „ 0,0%

Veresterung der Serpentinaure: 60 mg Serpentinaure wurden in 10 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol gelöst und die Lösung unter Einleiten von Salzsäuregas 1 Stunde auf dem Wasserbad in schwachem Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde abgedampft, in Wasser aufgenommen, mit Natronlauge alkalisiert und mit Essigester ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen verblieb ein rotes Öl, das mit wenig absolutem Äthanol übergossen und mit Serpentin geimpft wurde. Nach 3 Tagen waren 10 mg einer gelben Base auskristallisiert, welche den Smp. 156—158° besass und mit Serpentin keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

### Selendehydrierung des Serpentina: Alstyryn.

2,0 g Serpentin und 2,0 g schwarzes Selen wurden in einem Mörser gut zerrieben und in einem Rundkolben in ein auf 250° vorgeheiztes Nitratbad getaucht. Es tritt sofort eine Reaktion ein, und Wasser und rote Tröpfchen destillieren in die Vorlage. Innert einer Viertelstunde wird das Bad auf 300° geheizt und 10 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen wird der Kolben samt Reaktionsgut im Mörser zu Pulver zerrieben und mit Seesand gemischt. Das Ganze wird im Soxhlet zuerst mit Benzol und anschliessend mit Methanol extrahiert (Dauer jeder Extraktion ca. 10 Stunden).

Die Benzolextrakte werden im Vakuum auf 200 cm<sup>3</sup> konzentriert und dann mit 300 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure ausgeschüttelt, wobei fast alles Selen in Flocken ausfällt. Beide Phasen werden durch Tierkohle filtriert, wobei die stark braunen Lösungen wesentlich

heller werden. Das Benzol wird noch weiter mit Salzsäure ausgeschüttelt, dann mit Pottasche getrocknet und abgedampft. Das Benzol hinterlässt einen kristallinen Rückstand von ca. 350 mg, dieser wird in Benzol-Petroläther (2:1) aufgenommen und über 7 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Es werden jeweils Fraktionen von 50 cm<sup>3</sup> aufgefangen.

|       |                        |        |            |
|-------|------------------------|--------|------------|
| Fr. 1 | Benzol-Petroläther 2:1 | 200 mg | braunes Öl |
| Fr. 2 | Benzol-Petroläther 2:1 | 55 mg  | braunes Öl |
| Fr. 3 | Benzol-Petroläther 2:1 | 20 mg  | braunes Öl |
| Fr. 4 | Benzol allein          | 30 mg  | braunes Öl |
| Fr. 5 | Benzol allein          | 10 mg  | braunes Öl |
| Fr. 6 | Benzol-Chloroform 4:1  | 20 mg  | rotes Öl   |
| Fr. 7 | Benzol-Chloroform 4:1  | 10 mg  | rotes Öl   |

Die Fraktionen 2+3 werden im Molekularkolben destilliert. Bei 120° und 0,2 mm destilliert fast das gesamte Öl. Das Destillat wird in Äther aufgenommen, abgedampft und aus Ligroin umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle zeigen den Smp. 110,5–111°. Die Fraktionen 1 und 4+5 liefern bei gleicher Behandlung 100 mg und 35 mg der gleichen Kristalle; durch nochmalige Kristallisation wird der Smp. auf 110–112° erhöht. 30 mg dieses Kristallisats werden in das Pikrat verwandelt und dieses dreimal aus absolutem Äthanol umkristallisiert; das Pikrat schmilzt dann bei 211–212°.

Der salzsaure Benzolauszug von oben wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und die basischen Anteile mit Äther ausgezogen. Die getrocknete Ätherlösung hinterlässt 110 mg kristallisierte Substanz. Diese wird wie oben an Aluminiumoxyd chromatographiert und die ersten Fraktionen werden analog auf freie Base und Pikrat aufgearbeitet. Das erhaltene Pikrat war identisch mit dem oben isolierten Pikrat und auch die freie Base zeigte wieder den Smp. 108–110°. Die Gesamtausbeute an Base betrug 165 mg. Zur Analyse wurde die freie Base nochmals aus Ligroin umkristallisiert, sie zeigte nach dem Trocknen im HV. bei 50° den Smp. 112–113°.

$C_{19}H_{22}N_2$  Ber. C 81,95 H 7,97 N 10,07%  
Gef. „ 81,62; 81,62 „ 7,55; 7,48 „ 10,30; 10,21%

Molekularbest. nach *Rast*: Gef. 239; 232; 230; Ber. 278,4.

Das reine Pikrat schmolz bei 212–213°, seine Analyse lieferte folgende Werte:

$C_{25}H_{25}O_7N_5$  Ber. C 59,16 H 4,97 N 13,80%  
Gef. „ 59,32; 58,75 „ 4,69; 4,78 „ 13,75; 13,69%

Die Literaturangaben für Alstyrin und die mit ihm identischen Körper Corylin und Corynanthyrin sind die folgenden:

| Name               | Smp. Base    | Smp. Pikrat  | Autor                               |
|--------------------|--------------|--------------|-------------------------------------|
| Alstyrin . . . . . | 113° (corr.) | 215° (corr.) | <i>Sharp</i> <sup>1)</sup>          |
| Corylin . . . . .  | 112–113°     | 212–213°     | <i>Janot-Goutarel</i> <sup>2)</sup> |
| Corynanthyrin . .  | 107–108°     | 218°         | <i>Karrer-Enslin</i> <sup>3)</sup>  |

Herr Dr. T. M. Sharp (*Wellcome Chemical Laboratories*) überliess uns freundlicherweise 10 mg authentisches Alstyrin, wofür wir ihm zu grossem Dank verpflichtet sind. Auf diese Weise war es uns möglich, durch Mischschmelzpunkte die Identität unseres Selendehydrierungsprodukts mit Alstyrin zu beweisen:

|                             |                    |                                   |          |
|-----------------------------|--------------------|-----------------------------------|----------|
| Smp. unserer Base . . . . . | 110–111°           | Smp. unseres Pikrats . . . . .    | 212–213° |
| Smp. von Alstyrin . . . . . | 107–108°           | Smp. von Alstyrinpikrat . . . . . | 211–213° |
| Mischsmp. . . . .           | 109–110°; 108–109° | Mischsmp. . . . .                 | 211–213° |

<sup>1)</sup> T. M. Sharp, Soc. 1938, 1353.

<sup>2)</sup> M. Janot & R. Goutarel, Ann. pharm. franç. 7, 648 (1949).

<sup>3)</sup> P. Karrer & P. Enslin, Helv. 32, 1390 (1949); 33, 100 (1950).

## Hydrierungen: Tetrahydro-serpentin.

a) In Methanol: Serpentin nimmt beim Hydrieren mit Platinosyd in Methanol keinen Wasserstoff auf, auch nicht nach Zugabe von Salzsäure oder bei einer Hydrier-temperatur von 50°.

b) In Eisessig: 1,0 g Serpentin wurde in 70 cm<sup>3</sup> stabilisiertem Eisessig gelöst und bei 50° mit 100 mg vorreduziertem Platinosyd 50 Stunden lang hydriert. Während weiterer 10 Stunden wurde dann kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Berechneter Wert für Aufnahme von 2 Mol H<sub>2</sub>: 118 cm<sup>3</sup>; aufgenommen 120 cm<sup>3</sup>.

Die filtrierte Eisessiglösung wurde im Vakuum abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung durch Tierkohle filtriert. Im Filtrat wurde das Nitrat des Tetrahydro-serpentins durch Zugabe von konz. Natriumnitrat-Lösung ausgefällt. Dieses Nitrat kristallisiert aus Wasser in langen, gut ausgebildeten, farblosen Nadeln, die bei 233–235° schmelzen. Zur Analyse wurde 3mal aus Wasser umkristallisiert und zuerst bei Zimmertemperatur und dann bei 100° im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quantitativ getrocknet. Gewichtsverlust 1,96%, berechnet für 0,5 Mol Wasser: 2,11%.

|                                                                                                         |                     |              |                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------|--------------------------------|
| C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> + 0,5 H <sub>2</sub> O | Ber. C 59,14        | H 6,62       | N 9,85%                        |
|                                                                                                         | Gef. „ 59,51; 59,48 | „ 6,42; 6,40 | „ 9,73%                        |
| C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub>                        | Ber. C 60,43        | H 6,50       | N 10,07 OCH <sub>3</sub> 7,28% |
| (getrocknet bei 100°)                                                                                   | Gef. „ 60,17        | „ 6,28       | „ 9,85 „ 7,47%                 |
| [α] <sub>D</sub> <sup>29</sup> = +222° ± 4° (c = 0,683, in Methanol)                                    |                     |              |                                |

Gleicherweise wurde auch das Hydrochlorid dargestellt, das aus Wasser plus ein paar Tropfen Äthanol in feinen Nadelchen kristallisiert. Es ist in Alkohol sehr leicht und in Wasser sehr schwer löslich. Zur Analyse wurde 3mal umkristallisiert und 2 Stunden bei 60° und 0,02 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, Smp. 257–259°.

|                                                                                            |                     |              |        |         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------|--------|---------|
| C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , HCl + 1,5 H <sub>2</sub> O | Ber. C 60,35        | H 7,24       | N 6,70 | Cl 8,48 |
|                                                                                            | Gef. „ 60,60; 60,50 | „ 7,01; 7,19 | „ 6,70 | „ 8,72% |

Tetrahydro-serpentin-Base: 100 mg Nitrat wurden in Wasser suspendiert und mit Chloroform überschichtet. Unter Eiskühlung wurde mit wenig Ammoniak alkalisch gemacht und geschüttelt. Das Nitrat zersetzt sich sehr rasch und die Chloroformschicht färbt sich gelb. Nach dreimaligem Ausschütteln war die wässrige Schicht alkaloidfrei. Die getrockneten Auszüge hinterliessen einen gelblichen Schaum, der über Nacht im Eisschrank kristallin wurde. Das Tetrahydro-serpentin kristallisiert aus Aceton in gelblichen Prismen vom Smp. 137–139°, zur Analyse wurde 4mal umkristallisiert und über Nacht im HV. getrocknet.

|                                                                     |                     |              |         |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------|---------|
| C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>       | Ber. C 71,16        | H 7,39       | N 7,90% |
| C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>       | „ 68,09             | „ 7,07       | „ 7,56% |
|                                                                     | Gef. „ 69,05; 69,38 | „ 7,30; 7,00 | „ 7,66% |
| [α] <sub>D</sub> <sup>28</sup> = +238° ± 2° (c = 0,84, in Methanol) |                     |              |         |

Die Acetonlösung färbt sich beim Umkristallisieren immer wieder gelb, wahrscheinlich ist die Base luftempfindlich. In alkoholischer Lösung tritt die Zersetzung unter intensiver Rotfärbung des Lösungsmittels sehr rasch ein.

Die Mikroanalysen wurden in folgenden Laboratorien ausgeführt: Mikroanalytische Laboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Mikroanalytische Laboratorien der chemischen Anstalt der Universität Basel und der E.T.H. Zürich. Die Spektren verdanken wir den Herren Zoller (Universität Basel), Dr. Ganz (CIBA AG.) und Dr. Günthard (E.T.H. Zürich). Ferner sind wir der CIBA AG. für das Ausgangsmaterial und dessen Extraktion zu grossem Dank verpflichtet.

## Zusammenfassung.

Die Darstellung des Alkaloids Serpentin aus den Wurzeln von Rauwolfia serpentina Benth. wurde neu ausgearbeitet, und es wurden

nach dem neuen Verfahren grössere Mengen Serpentin dargestellt. Die Base wurde durch Salze charakterisiert und die Summenformel neu zu  $C_{21}H_{22}O_3N_2$  bestimmt. Durch Selendehydrierung, Verseifung und Vergleich des UV.-Spektrums mit bekannten Spektren wurde die Konstitution des Serpentin teilweise abgeklärt.

### Curriculum vitae.

Am 3. Februar 1925 wurde ich, *Hans Jakob Schwarz*, als Sohn des Hans Schwarz, Kreisförster, wohnhaft in Solothurn, und der Emma, geb. Bamert, in Leysin geboren. Ich bin schweizerischer Staatsangehöriger und Bürger von Villigen (Kanton Aargau).

In Solothurn besuchte ich die ersten 5 Klassen der Primarschule. Nach  $7\frac{1}{2}$  Jahren Gymnasium machte ich an der Kantonsschule Solothurn im Herbst 1944 die Maturität (Typ B). Darauf begann ich an der ETH., Zürich, mit dem Studium der Chemie. Nach 5 Semestern setzte ich 1947 mein Studium an der Universität Basel fort.

Vorlesungen und Übungen habe ich besucht bei den Herren Professoren: Batchelet, Brenner, Buchner, Dahn, Fierz, Flück, Gessner, Grob, Guyer, Huber, Kuhn, Miescher, Niggli, Ostrowski, Pfluger, Reichstein, Ruegger, Ruzicka, Scherrer, Schlittler, Schmid, Speiser, Treadwell, Trümpler, Wizinger.

Anfangs 1949 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Schlittler meine Dissertation über quaternäre  $\beta$ -Carboline.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus. Ganz besonderen Dank bringe ich Herrn Prof. Dr. E. Schlittler für seine wertvollen Ratschläge und für sein reges Interesse an meiner Arbeit entgegen.







